

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



JG978 U.S. PRO
10/084681
02/28/02



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 101 09 756.5

Anmeldetag: 28. Februar 2001

Anmelder/Inhaber: Merck Patent Gesellschaft mit beschränkter Haftung,
Darmstadt/DE

Bezeichnung: Fluoro- α,ω -bis [(fluoralkyl)fluorphosphorano] fluoralkane und Verfahren zu ihrer Herstellung

IPC: C 07 F, C 25 B

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 7. November 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Waasmaier

Merck Patent Gesellschaft

mit beschränkter Haftung

64271 D a r m s t a d t

Fluoro- α,ω -bis [(fluoralkyl)fluorphosphorano]

fluoralkane und Verfahren zu ihrer Herstellung

Fluoro- α , ω -bis [(fluoralkyl)fluorphosphorano)]fluoralkane

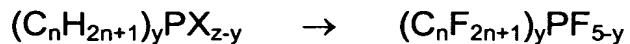
und Verfahren zu ihrer Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft Fluoro- α , ω -bis [(fluoralkyl)fluor-
5 phosphorano)]fluoralkane sowie Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre
Verwendung als Zwischenprodukt.

Perfluoroalkylfluorophosphorane sind nützliche Ausgangsmaterialien für die
Synthese diverser fluorierter organischer Phosphorverbindungen, die eine
10 ganze Reihe praktischer Anwendungen haben [P. Sartori und N. Ignatyev, WO
98/15562 (Merck KGaA); V.Ya. Semenii, V.N. Zavatchskii, N.I. Liptuga und
L.M. Yagupolskii, USSR Patent Nr. 498311 (1976); N.V. Pavlenko, V.N.
Zavatchskii, V.Ya. Semenii, G.I. Matyuschecheva und L.M. Yagupolskii, Zh.
15 Obshch. Chim. (Russ.), 59 (1989), S. 534-537; N.V. Pavlenko und L.M.
Yagupolskii, Zh. Obshch. Chim. (Russ.), 59 (1989), S. 528-534].

Fluoro- α , ω -bis [(fluoralkyl)fluorphosphorano)]fluoralkane weisen 2
Phosphorreaktionszentren auf, die somit zusätzliche Möglichkeiten ihrer
Anwendung als Liganden in der metallorganischen Chemie bieten. Verfahren
20 zur Herstellung solcher Fluoro- α , ω -bis [(fluoralkyl)fluorphosphorano])-
fluoralkane, insbesondere in kommerziell sinnvollen Mengen stehen derzeit
nicht zur Verfügung.

Vor kurzem wurde eine Methode zur elektrochemischen Fluorierung von
25 Alkylphosphanen oder Phosphoranen (A) mit variabler Anzahl von Phosphor-
gebundenen Alkylradikalen entwickelt [U. Heider, V. Hilarius, P. Sartori und N.
Ignatyev, DE 198 46 636 A1 (1998) (Merck KGaA)]. Diese Methode erlaubt die
Synthese von Perfluoroalkylphosphoranen (B) unterschiedlicher Struktur in
hohen Ausbeuten.



(A)

(B)

5 worin $X = H, Cl, F$; $Y = 1 - 3$; $Z = 3$ ($X = H, Cl, F$) oder $z = 5$ ($X = Cl, F$);
und $n \geq 1$

Die Anwendungsmöglichkeit dieser Methode auf die Synthese von Fluoro- α,ω -bis [(fluoralkyl)fluor-phosphorano]fluoralkanen war für den Fachmann nicht zu erwarten, da die zum 1,2-Bis(diethylphospino)ethan nächstliegende analoge 10 elektrochemische Fluorierung von N, N, N', N'-Tetramethylenediamin mit einer starken Zersetzungsreaktion des Edukts einhergeht und eine komplexe Mischung perfluorierter und teilfluorierter Verbindungen entsteht [P. Sartori, D. Velayutham, N. Ignatyev und M. Noel, J. Fluorine Chem., 83 (1997), S. 1-8].

15

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Fluoro- α,ω -bis [(fluoralkyl)fluorophosphorano]fluoralkane zur Verfügung zu stellen.

20 Diese Aufgabe wird durch die Bereitstellung von Fluoro- α,ω -bis [(fluoralkyl)fluorophosphorano]fluoralkanen der allgemeinen Formel (I) gelöst,



(I)

25

worin

$$1 \leq n \leq 8,$$

30 $0 \leq m \leq 2$ für $n=1$ oder 2,

$0 \leq m \leq 4$ für $3 \leq n \leq 8$,

$1 \leq x \leq 12$,

5 $0 \leq y \leq 2$ und,

wobei R_1 und R_2 identisch oder unterschiedlich sind und ausgewählt sind aus der Gruppe der Fluor-, Wasserstoff- und der Alkyl-, Fluoralkyl und Perfluoralkylsubstituenten und,

10

wobei jeweils die Substituenten $(C_nF_{2n+1-m}H_m)_y$ und/oder jeweils die Anzahl dieser Substituenten an den Phosphorzentren PF_{4-y} identisch oder unterschiedlich sind und

15 die Verbindung Perfluoro-1,2-bis(diethyldifluorophosphorano)ethan ausgenommen ist.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Fluoro- α,ω -bis [(fluoralkyl)fluorophosphorano]fluoralkane der allgemeinen Formel (I), in denen $1 \leq n \leq 6$,
20 vorzugsweise $1 \leq n \leq 3$ ist.

Des weiteren sind auch Fluoro- α,ω -bis [(fluoralkyl)fluorphosphorano]-fluoralkane der allgemeinen Formel (I) bevorzugt, in denen $1 \leq x \leq 8$, vorzugsweise $1 \leq x \leq 4$ ist.

25

Besonders bevorzugt sind die Fluoro- α,ω -bis [(fluoralkyl)fluorphosphorano]Fluoralkane der allgemeinen Formel (I), in denen $m = 0$ ist.

Besonders bevorzugt sind auch Fluoro- α,ω -bis [(fluoralkyl)fluorphosphorano]-fluoralkane der allgemeinen Formel (I), in denen $y = 2$ ist.

Ganz besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Fluoro- α,ω -bis [(fluoralkyl)fluorphosphorano)]fluoralkane der allgemeinen Formel (I), in denen R₁ und R₂ Fluoratome sind.

5 Ganz besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Fluoro- α,ω -bis [(fluoralkyl)fluorphosphorano)]fluoralkane der allgemeinen Formel (I), in denen R₁ und R₂ Fluoratome sind und m = 0 ist.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft auch ein
10 Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Fluoro- α,ω -bis [(fluoralkyl)fluorphosphorano)]fluoralkane der allgemeinen Formel (I).

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß Fluoro- α,ω -bis [(fluoralkyl)fluorphosphorano)]fluoralkane aus α , ω -Bis(alkylphosphino)alkanen durch
15 Elektrolyse in Fluorwasserstoff in guter Ausbeute zugänglich sind.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt in der Verwendung
unkomplizierter Technologie sowie des Verzichts auf teure Hilfsmittel wie
Helium und fluorierte Lösungsmittel. Zudem kann das erfindungsgemäße
20 Verfahren mit ausreichenden Mengen Ausgangsmaterial ausgeführt werden
und erlaubt neben einer genauen Produktanalyse auch die kommerzielle
Nutzung.

Bevorzugt ist ein Verfahren zur Herstellung von Fluoro- α,ω -bis
25 [(fluoralkyl)fluorphosphorano)]fluoralkanen der allgemeinen Formel (I)



(I)

30

worin 1 \leq n \leq 8, 0 \leq m \leq 2 für n=1 oder 2, 0 \leq m \leq 4 für 3 \leq n \leq 8, 1 \leq x \leq 12,

EM00187

$0 \leq y \leq 2$ und,

wobei R_1 und R_2 identisch oder unterschiedlich sind und ausgewählt sind aus der Gruppe Fluor, Wasserstoff und der Alkyl-, Fluoralkyl und

5 Perfluoralkylsubstituenten und,

wobei jeweils die Substituenten $(C_nF_{2n+1-m}H_m)_y$ und/oder jeweils die Anzahl dieser Substituenten an den Phosphorzentren PF_{4-y} identisch oder unterschiedlich sind,

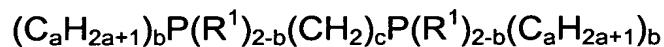
10

wobei wenigstens ein α,ω -Bis(alkylphosphino)alkan oder α,ω -Bis[(alkyl)halogenphosphorano]fluoralkane durch Elektrolyse in Fluorwasserstoff zu wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) umgesetzt und diese gegebenenfalls gereinigt und/oder isoliert wird.

15

Besonders bevorzugt ist eine besondere Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei dem wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel (II),

20

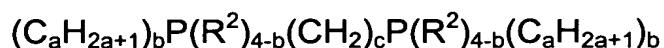


(II)

worin $R^1 = H, Cl$ oder F , $1 \leq a \leq 8$, $b = 0, 1$ oder 2 und $1 \leq c \leq 12$ sind,

25

und/oder wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel (III),



30

(III)

worin $R^2 = Cl$ oder F , $1 \leq a \leq 8$, $b = 0, 1$ oder 2 und $1 \leq c \leq 12$ sind,

wobei jeweils die Liganden (C_aH_{2a+1}), R^1 und R^2 der Verbindungen (II) und/oder (III) identisch oder unterschiedlich sind,

5

durch Elektrolyse in Fluorwasserstoff zu einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) umgesetzt und diese gegebenenfalls gereinigt und/oder isoliert wird.

Bei den erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Elektrolyse bevorzugt bei 10 einer Temperatur von -20 bis +40 °C, besonders bevorzugt bei -10 bis +10 °C und ganz besonders bevorzugt bei -5 bis +5 °C.

Die erfindungsgemäße Elektrolyse kann in jeder beliebigen dem Fachmann bekannten Zelle durchgeführt werden. Solche Elektrolysezellen können auch 15 bei Überdruck betrieben werden.

Die Elektrolyse von α, ω -Bis(alkylphosphino)alkanen wird bevorzugt bei einem Überdruck (Druck über Normaldruck) von 0 bis 3 bar, besonders bevorzugt von 0,1 bis 1,5 bar und ganz besonders bevorzugt bei Normaldruck 20 durchgeführt.

Die erfindungsgemäßen Elektrolyseverfahren werden bevorzugt bei einer Spannung von 4 bis 8 Volt, vorzugsweise bei 4,5 - 7,5 Volt durchgeführt. 25 Die erfindungsgemäßen Elektrolyseverfahren werden bevorzugt bei einer Stromdichte von 0,2 bis 5 A/dm², besonders bevorzugt bei 0,2 bis 4 A/dm², ganz besonders bevorzugt bei 0,5 bis 2,5 A/dm² durchgeführt.

Zur Aufreinigung und/oder Isolierung der Verbindungen der allgemeinen 30 Formel (I) eignen sich vorzugsweise die Extraktion, Phasentrennung, Destillation oder eine Kombination dieser Methoden.

Bevorzugt sind erfindungsgemäße Verfahren, bei denen zur Elektrolyse eine Anode eingesetzt wird, die auf Nickel basiert. Die Kathode ist frei wählbar. Sie kann beispielsweise aus Nickel oder auch aus Stahl sein.

5

Im Gegensatz zu den bisher bekannten Perfluoralkylphosphoranen weisen die erfindungsgemäßen Fluoro- α,ω -bis [(fluoralkyl)fluorphosphorano]fluoralkane der allgemeinen Formel (I) zwei Phosphorreaktionszentren auf. Diese neuen Verbindungen bieten daher die Möglichkeit neue metallorganische Liganden 10 herzustellen.

10

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft daher Verbindungen die unter Verwendung von wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) als Zwischenprodukt erhalten werden.

15

Die erfindungsgemäßen Fluoro- α,ω -bis[(fluoralkyl)fluorphosphorano]fluoralkane der allgemeinen Formel (I) können als Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Salzen mit ein- bis dreiwertigen Kationen, z.B. Lithium- oder Tetraalkylammoniumsalzen, verwendet werden. Diese Salze und ihre

20 Mischungen sind für den Einsatz in elektrochemischen Zellen, primären und sekundären Lithium-Ionen-batterien, Kondensatoren und Superkondensatoren

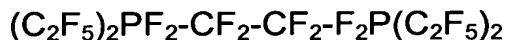
● geeignet. Sie können als Leitsalze oder Additive eingesetzt werden. Ebenso können sie in Anteilen zwischen 1 und 99% in Kombination mit anderen Leitsalzen, die in elektrochemischen Zellen Anwendung finden, verwendet 25 werden. Geeignet sind z.B. Leitsalze ausgewählt aus der Gruppe LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ oder $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ und deren Mischungen.

30 Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen erläutert. Diese Beispiele dienen lediglich der Erläuterung der Erfindung und schränken den allgemeinen Erfindungsgedanken nicht ein.

Beispiele

5 Beispiel 1:

Synthese von Perfluor-1,2-bis[(diethyl)difluorphosphorano]ethan



10

Diese Verbindung wurde über das Simons-Verfahren durch die elektro-
chemische Fluorierung von 1,2-Bis(diethylphosphino)ethan in einer elektro-
chemischen Zelle mit Fluorwasserstoff als Lösungsmittel hergestellt. Es wurde
eine zylindrische Edelstahlzelle mit einem Gesamtvolumen von 310 ml und
15 einem Paar Nickel-Anoden (mit einer effektiven Anodenfläche von 3,75 dm²)
und -Kathoden mit der selben effektiven Fläche verwendet. Die Zelle war zum
Zweck der Kondensierung des Fluorwasserstoffdampfes mit einem Kühler
ausgestattet. Die Temperatur der Zelle wurde auf 0°C und die Temperatur des
Kühlers auf -30°C eingestellt.

20 38,5 g einer 25,3 %igen Lösung von 1,2-Ethandiylbis(diethylphosphin) in
Fluorwasserstoff wurde in zwei Portionen (26,0 g am Anfang, 12,5 g nach 31,7

25 Ah) auf 235 g flüssigen Fluorwasserstoff gegeben, der zuvor 19 Stunden in
der Zelle vorelektrolytiert worden war. Die gasförmigen Produkte aus der Zelle
wurden durch den Kühler und durch eine FEP-Falle (FEP, Tetrafluorethylen-
Hexafluorpropylen) bei -78°C geleitet. Die eigentliche Elektrolyse fand bei

30 einer Spannung von 4,8 bis 5,3 Volt (Zellspannung) und einer Stromdichte von
0,24 bis 0,53 A/dm² statt und war nach einem Verbrauch von 104 Ah Strom
abgeschlossen (154 % des Theoriewerts). Nach Beendigung der Elektrolyse

wurde die flüssige Phase aus der Zelle über einen Abscheider entfernt und
das perfluorierte Produkt vom Boden entnommen. Insgesamt betrug die
Zellausbeute 13 g einer transparenten Flüssigkeit, die gemäß NMR ¹⁹F und

³¹P Spektren ca. 60 mol% Perfluoro-1,2-bis(diethyldifluoro-phosphorano)ethan und ca. 40 mol% Tris(pentafluorethyl)difluorophosphoran enthielt. Die Ausbeute an Perfluoro-1,2-bis(diethyldifluoro-phosphorano)ethan betrug 23 %. Durch fraktionierte Destillation konnten diese Substanzen als reine Produkte 5 isoliert werden, die durch NMR ¹⁹F und ³¹P Spektren charakterisiert wurden. Es wurde hierzu die Flüssigkeit in einer FEP-Röhre ohne Lösungsmittel unter Verwendung einer speziellen Technik (CD₃COCD₃ Film) gemessen. CCl₃F diente als externe Referenz in dem Film. Die Frequenz von 566,22 Hz von 85 10 % H₃PO₄ in Wasser als Referenz mit Aceton-d₆-Film wurde separat experimentell bestimmt. Beide NMR ¹⁹F und ³¹P Spektren wurden mit einem Bruker DRX 500 Spektrometer (470,6 MHz für ¹⁹F und 202,5 MHz für ³¹P) 15 gemessen.

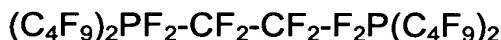
NMR ¹⁹F: -48,72 dm (4 F, 2 PF₂); -83,46 tm (12 F, 4 CF₃); -107,73 dm (4 F, 20 2 CF₂);
-114,61 dm (8 F, 4 CF₂);
 $J_{P,F}^1 = 1016$ Hz; $J_{P,F}^2 = 122,0$ Hz;
 $J_{P,F}^2 = 120,4$ Hz; $J_{F,F}^4 = 9,6$ Hz

20 NMR ³¹P: -46,30 tm; $J_{P,P}^3 = 44,6$ Hz

Beispiel 2:

Synthese von Perfluoro-1,2-bis(di(i-butyl)difluorophosphorano)ethan

25



Diese Verbindung wurde über das Simons-Verfahren durch die elektro- 30 chemische Fluorierung von 1,2-Bis(di-(i-butyl)phosphino)ethan in einer elektrochemischen Zelle mit Fluorwasserstoff als Lösungsmittel hergestellt. Es wurde eine zylindrische Edelstahlzelle mit einem Gesamtvolumen von 360 ml

und einem Paar Nickel-Anoden (mit einer effektiven Anodenfläche von 4,85 dm²) und -Kathoden mit der gleichen effektiven Fläche verwendet. Die Zelle war zum Zweck der Kondensierung des Fluorwasserstoffdampfes mit einem Kühler ausgestattet. Die Temperatur der Zelle wurde auf 0°C und die

5 Temperatur des Kühlers auf -30°C eingestellt.

135 g einer 46,2 %igen Lösung von 1,2-bis(di-(i-butyl)phosphino)ethan in Fluorwasserstoff wurde in sechs Portionen (31,0 g am Anfang, 15,0 g nach 38,9 Ah, 26,0 g nach 85,7 Ah, 24,0 g nach 143,0 Ah, 26,0 g nach 185,5 Ah, 13,0 g nach 234,3 Ah) auf 335 g flüssigen Fluorwasserstoff gegeben, der

10 zuvor 28 Stunden in der Zelle vorelektrolysiert worden war. Die gasförmigen Produkte aus der Zelle wurden bei -78°C durch den Kühler in eine FEP-Falle geleitet. Die Elektrolysereaktion fand bei einer Spannung von 4,4 bis 5,3 Volt (Zellspannung) und einer Stromdichte von 0,44 bis 0,55 A/dm² statt und war nach dem Verbrauch von 431,3 Ah Strom abgeschlossen (102,3 % des

15 Theoriewerts). Nach Beendigung der Elektrolyse wurde die flüssige Phase aus der Zelle über einen Abscheider entfernt und das perfluorierte Produkt vom Boden entnommen. Insgesamt betrug die Ausbeute 136 g einer transparenten Flüssigkeit, die gemäß NMR ¹⁹F- und ³¹P-Spektren Perfluoro-1,2-bis[(di-(i-butyl)difluorophosphorano]ethan und ein Isomerengemisch aus Perfluoro-1,2-

20 bis[dibutyl]difluorophosphorano]ethanen mit Nonafluoro-i-butyl- und Nonafluoro-n-butyl-Radikalen in unterschiedlichen Positionen des Diphosphoranoethans enthielt sowie etwa 20 % teilfluorierter Verbindungen.

Die Ausbeute an Perfluoro-1,2-bis(di-(i-Butyl)difluorophosphorano)ethan betrug zwischen 10 und 15 %.

25 Durch fraktionierte Destillation konnte Perfluoro-1,2-bis(di-(i-butyl)difluorophosphorano)ethan als Hauptprodukt isoliert werden, das durch NMR ¹⁹F und ³¹P Spektren charakterisiert wurde.

Es wurde hierzu die Flüssigkeit in einer FEP-Röhre ohne Lösungsmittel unter Verwendung einer speziellen Technik (CD₃COCD₃ Film) gemessen. CCl₃F diente als externe Referenz in dem Film. Die Frequenz von 566,22 Hz von 85 30 % H₃PO₄ in Wasser als Referenz mit Aceton-d₆-Film wurde separat

experimentell bestimmt. Beide NMR ^{19}F und ^{31}P Spektren wurden mit einem Bruker DRX 500 Spektrometer (470,6 MHz für ^{19}F und 202,5 MHz für ^{31}P) gemessen.

5 NMR ^{19}F : -48,88 dm (4 F, 2 PF_2); -74,12 m (24 F, 8 CF_3); -100,52 dm (8 F, 4 CF_2);

-107,01 dm (4 F, 2 CF_2); -180,75 m (4 F, 4 CF);
 $J_{\text{P},\text{F}}^1 = 1035 \text{ Hz}$; $J_{\text{P},\text{F}}^2 = 121,0 \text{ Hz}$:

10 NMR ^{31}P : -40,5 tm

PATENTANSPRÜCHE

5 1. Fluoro- α,ω -bis [(fluoralkyl)fluorphosphorano]fluoralkane der allgemeinen Formel (I),



10 (I)

worin

$$1 \leq n \leq 8,$$

15 $0 \leq m \leq 2$ für $n=1$ oder 2,

$$0 \leq m \leq 4 \text{ für } 3 \leq n \leq 8,$$

20 $1 \leq x \leq 12,$

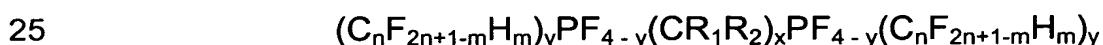
0 $\leq y \leq 2$ und,

25 wobei R_1 und R_2 identisch oder unterschiedlich sind und ausgewählt sind aus der Gruppe der Fluor-, Wasserstoff- und der Alkyl-, Fluoralkyl- und Perfluoralkylsubstituenten und,

30 wobei jeweils die Substituenten $(C_nF_{2n+1-m}H_m)_y$ und/oder jeweils die Anzahl dieser Substituenten an den Phosphorzentren PF_{4-y} identisch oder unterschiedlich sind und

die Verbindung Perfluoro-1,2-bis(diethyldifluorophosphorano)ethan ausgenommen ist.

2. Fluoro- α,ω -bis [(fluoralkyl)fluorphosphorano]fluoralkane gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß $1 \leq n \leq 6$, vorzugsweise $1 \leq n \leq 3$ ist.
3. Fluoro- α,ω -bis [(fluoralkyl)fluorphosphorano]fluoralkane gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß $1 \leq x \leq 8$, vorzugsweise $1 \leq x \leq 4$ ist.
4. Fluoro- α,ω -bis [(fluoralkyl)fluorphosphorano]fluoralkane gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß $m = 0$ ist.
- 15 5. Fluoro- α,ω -bis [(fluoralkyl)fluorphosphorano]fluoralkane gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß $y = 2$ ist.
6. Fluoro- α,ω -bis [(fluoralkyl)fluorphosphorano]fluoralkane gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß R_1 und R_2 Fluoratome sind.
- 20 7. Verfahren zur Herstellung von Fluoro- α,ω -bis [(fluoralkyl)fluorphosphorano]fluoralkanen der allgemeinen Formel (I)



(I)

worin $1 \leq n \leq 8$, $0 \leq m \leq 2$ für $n=1$ oder 2 , $0 \leq m \leq 4$ für $3 \leq n \leq 8$, $1 \leq x \leq 12$,
 $0 \leq y \leq 2$ und,

wobei R_1 und R_2 identisch oder unterschiedlich sind und ausgewählt sind aus der Gruppe der Fluor-, Wasserstoff- und der Alkyl-, Fluoralkyl und Perfluoralkylsubstituenten und,

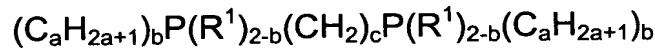
5

wobei jeweils die Substituenten $(C_nF_{2n+1-m}H_m)_y$ und/oder jeweils die Anzahl dieser Substituenten an den Phosphorzentren PF_{4-y} identisch oder unterschiedlich sind,

10

dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens ein α,ω -Bis(alkylphosphino)-alkan durch Elektrolyse in Fluorwasserstoff zu wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) umgesetzt und diese gegebenenfalls gereinigt und/oder isoliert wird.

15 8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel (II),



20

(II)

worin

$R^1 = H, Cl$ oder F ,

$1 \leq a \leq 8$,

25 $b = 0, 1$ oder 2 und

$1 \leq c \leq 12$ sind,

und/oder wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel (III),

30



(III)

worin

$R^2 = Cl$ oder F ,

5 $1 \leq a \leq 8$,

$b = 0, 1$ oder 2 und

$1 \leq c \leq 12$ sind,

10 wobei jeweils die Liganden (C_aH_{2a+1}) , R^1 und R^2 der Verbindungen (II) und/oder (III) identisch oder unterschiedlich sind,

durch Elektrolyse in Fluorwasserstoff zu einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) umgesetzt und diese gegebenenfalls gereinigt und/oder isoliert wird.

15

9. Verfahren gemäß Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse bei einer Temperatur von -20 bis +40 °C, besonders bevorzugt bei -10 bis +10 °C und ganz besonders bevorzugt bei -5 bis +5 °C durchgeführt wird.

20

10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse bei einem Überdruck von 0 bis 3 bar über Normaldruck, besonders bevorzugt von 0,1 bis 1,5 bar über Normaldruck und ganz besonders bevorzugt bei Normaldruck durchgeführt wird.

25

11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse bei einer Spannung von 4 bis 8 Volt, vorzugsweise bei 4,5 - 7,5 Volt durchgeführt wird.

30 12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse bei einer Stromdichte von 0,2 bis 5

A/dm², vorzugsweise bei 0,2 bis 4 A/dm², besonders bevorzugt bei 0,5 bis 2,5 A/dm² durchgeführt wird.

13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der allgemeinen Formel (I) durch Extraktion, Phasentrennung, Destillation oder durch ein Kombination dieser Methoden gereinigt und/oder isoliert wird.

14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß zur Elektrolyse eine Anode eingesetzt wird, die auf Nickel basiert.

15. Verbindungen die unter Verwendung von wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) als Zwischenprodukt erhalten werden.

15

20

25

30

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die vorliegende Erfindung betrifft Fluoro- α,ω -bis [(fluoralkyl)fluor-phosphorano]fluoralkane sowie Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre

5 Verwendung als Zwischenprodukt.

10

15

20